

FOR: C. E. JAMISON

A147/001

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

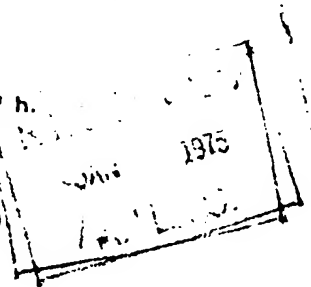
⑪ 1.566.868

NATIONAL REFERENCE LIBRARY  
OF SCIENCE AND INVENTION

14 AUG 1969

## BREVET D'INVENTION

- ②① N° du procès verbal de dépôt ..... 149.353 - Paris.  
②② Date de dépôt ..... 24 avril 1968, à 17 h.  
Date de l'arrêt de délivrance ..... 31 mars 1969.  
④⑥ Date de publication de l'abrégé descriptif au  
*Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle.* 9 mai 1969 (n° 19)  
⑤① Classification internationale ..... C 08 g 53/00.



⑤④ Procédé permettant de réutiliser des déchets de fibres ou de granules de polyester.

⑦② Invention :

⑦① Déposant : Société dite : INVENTA A.G. FÜR FORSCHUNG UND PATENTVERWERTUNG,  
résidant en Suisse.

Mandataire : Alain Casalonga, 8, avenue Percier, Paris (8°).

③① Priorité conventionnelle :

③② ③③ ③① Brevet déposé en Suisse le 26 avril 1967, n° 5.964/1967 au nom de la deman-  
deresse.

La présente invention a pour objet la réutilisation de déchets de fibres ou de granules de polyester et donne la possibilité de réintroduire ces déchets, sans traitement préalable, c'est-à-dire sans préparation préalable, conjointement avec de l'acide téréphtalique et un glycol dans un processus d'estérification directe.

Lors de l'utilisation du produit final de la polyestérification de l'acide téréphtalique et du glycol obtenu par estérification directe, par trans-estérification en passant par le diméthylester, ou par co-condensation avec d'autres composants comme par exemple l'acide p-oxybenzoïque, on ne peut éviter la formation de déchets.

Aucun processus de transformation, que ce soit le filage à l'état fondu, la formation de pellicules ou la formation de matières plastiques, n'exclut pas l'obtention de déchets en quantités plus ou moins grandes.

La non utilisation ou la mise à l'écart de tels déchets qui, chimiquement, sont identiques à la matière plastique d'origine, n'est évidemment pas admissible du point de vue économique. Il faut au contraire inclure ces déchets, d'une façon quelconque, dans le processus de transformation avant l'utilisation finale. Ceci a déjà été pratiqué et est connu dans la littérature.

Ainsi, le brevet suisse n° 407.085 décrit un procédé de traitement préalable des déchets de polyester, caractérisé par le fait que les déchets de téréphtalate de polyéthylène sont d'abord traités avec de la vapeur d'eau surchauffée et sont ensuite dépolymérisés, avec un excès de méthanol, en monomère d'ester diméthylrique de l'acide téréphtalique, ce monomère étant de nouveau utilisé.

Le brevet de la République Démocratique Allemande n° 50.310 décrit un procédé consistant à dégrader les déchets de polyester avec du glycol. Les produits obtenus sont de nouveau utilisés comme matière de départ.

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.257.335 indique enfin un procédé consistant à dépolymériser les déchets de polyester par chauffage avec du glycol et à les utiliser à nouveau.

Les modes opératoires utilisés dans ces procédés nécessitent beaucoup de main d'oeuvre et l'utilisation de produits supplémentaires pour isoler et purifier la matière de départ récupérée. De ce fait, ils sont coûteux et laborieux.

En outre, une addition directe de l'ester sous forme de déchets, par exemple au cours du processus, par exemple lors de la trans-estérification du téréphtalate de diméthyle et du glycol, présente des difficultés car cette trans-estérification ne s'effectue sans difficulté, en présence d'un catalyseur de trans-estérification spécifique, qu'en l'absence de toute trace d'eau, d'humidité et de groupement carboxylique

libre. De ce fait le recyclage des déchets présente des difficultés, car on est obligé d'éliminer toute humidité et tout groupe carboxyle de ces déchets.

La demanderesse a découvert que ces difficultés ne se présentent pas quand on recycle ces déchets dans le stade caractérisé par l'estérification directe. De toute façon cette estérification directe constitue un processus de condensation au cours duquel de l'eau est libérée et, de plus, des groupements carboxyles ne gênent pas au cours de ce processus.

La présente invention a donc pour objet un procédé pour utiliser les déchets de polyester sous forme de fibres ou de granules, caractérisé par le fait que ces déchets sont introduits progressivement, sans traitement préalable, au cours de la polymérisation, durant l'estérification directe de l'acide téréphthalique par le glycol et avant le façonnage industriel de la masse de polyester.

L'invention sera mieux comprise à l'aide de l'exemple non limitatif suivant.

#### EXEMPLE

On introduit, dans un récipient d'estérification équipé d'une colonne de rectification, 375 kg de glycol, 775 kg d'acide téréphthalique et 75 kg de déchets de fibres ou de granules. On purge ensuite le récipient deux fois avec de l'azote et on chauffe le mélange réactionnel à 245°C sous une pression de 4,5 atmosphères. Dans ces conditions de réaction, les déchets de polymère sont dépolymérisés par alcoololyse et les groupements carboxyles présents sont estérifiés. Après avoir éliminé par distillation la majeure partie de l'eau provenant de la réaction, on détend avec précaution la pression et on élimine par distillation la majeure partie du glycol en excès. Le produit d'estérification clair obtenu est refoulé à travers un filtre dans le récipient de polycondensation et, après addition d'un catalyseur de polycondensation, on effectue cette polycondensation à 280°C et sous une pression de 0,5 mm Hg. Les fibres obtenues par filage à partir de ce polyester sont pratiquement identiques à celles obtenues par polycondensation et ne comportant pas de déchets.

#### R E S U M E

La présente invention a pour objet un procédé pour réutiliser des déchets de polyester sous forme de fibres ou de granules, caractérisé par le fait qu'on introduit ces déchets sans aucun traitement préalable, progressivement au cours de la polymérisation, durant l'estérification directe de l'acide téréphthalique par le glycol et avant le façonnage industriel de la masse de polyester.

From: Trans-Chem -  
To: C E Jamison -

12.62  
835-722

FRENCH REPUBLIC

1,566,868

Minister of Industry

National Institute of Industrial  
Property

PATENT OF INVENTION

No. of deposit record	149,353, Paris
Date of deposit	April 24, 1968
Date of granting decree	March 31, 1969
Date of publication of the descriptive abstract in the Bulletin Officiel de la Propriete Industrielle	May 9, 1969 (No. 19)
International classification	C 08 g 53/00

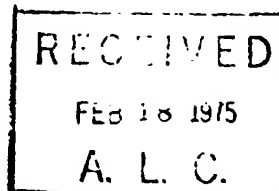
PROCESS PERMITTING REUSE OF POLYESTER FIBER OR GRANULE WASTE

Invention: ---

Applicant: Company called: INVENTA A.G. FUR FORSCHUNG UND PATENTVERWERTUNG,  
residing in Switzerland

Convention priority:

Patent deposited in Switzerland April 26, 1967, No. 5964/1967 in the  
name of the applicant.



The present invention has for object the reutilization of polyester fiber or granule waste and gives the possibility of reintroducing this waste, without preliminary treatment, that is, without preliminary preparation, together with terephthalic acid and a glycol, into a direct esterification process.

During the use of the final product of the polyesterification of terephthalic acid and glycol obtained by direct esterification, by trans-esterification by passing through the dimethyl ester, or by co-condensation with other components such as for example p-hydroxybenzoic acid, one can not avoid the formation of waste.

Any process of transformation, whether it be spinning in the melted state, the formation of films or the formation of plastic materials, does not exclude the production of waste in more or less large amounts.

The non-utilization or the discard of such wastes which, chemically, are identical with the original plastic material, is obviously not admissible from the economic point of view. On the contrary it is necessary to include these wastes, in some manner, in the transformation process before the final use. This has already been practiced and is known in the literature.

Thus, Swiss Patent No. 407,085 describes a process for preliminary treatment of polyester waste, characterized by the fact that the polyethylene terephthalate waste is first treated with superheated steam and then depolymerized, with an excess of methanol, to the dimethyl ester monomer of terephthalic acid, this monomer being used again.

German Democratic Republic Patent No. 50,310 describes a process consisting of degrading polyester waste with glycol. The products obtained are used again as starting material.

U.S. Patent No. 3,257,335 finally indicates a process consisting of

depolymerizing the polyester waste by heating with glycol and using it again.

The operating modes used in these procedures require much labor and the use of supplementary products to isolate and purify the recovered starting material. For this reason, they are costly and laborious.

In addition, a direct addition of the ester in the form of waste, for example during the process, for example during the trans-esterification of the dimethyl terephthalate and the glycol, presents difficulties because this trans-esterification is carried out without difficulty, in the presence of a specific trans-esterification catalyst, only in the absence of any trace of water, humidity and free carboxyl group. For this reason, the recycling of the waste presents difficulties, because one is obliged to eliminate any humidity and any carboxyl group from this waste.

The applicant has discovered that these difficulties do not occur when this waste is recycled in the stage characterized by the direct esterification. In any case this direct esterification constitutes a condensation process during which water is liberated and, in addition, carboxyl groups are not troublesome during this process.

The present invention therefore has for object a process for using the polyester waste in the form of fibers or granules, characterized by the fact that this waste is introduced progressively, without preliminary treatment, in the course of the polymerization, during the direct esterification of the terephthalic acid by the glycol and before the industrial shaping of the polyester composition.

The invention will be better understood with the aid of the following non-limitative example.

#### EXAMPLE

375 kg glycol, 775 kg terephthalic acid and 75 kg fiber or granule waste are introduced into an esterification container equipped with a rectification

column. Then the container is purged twice with nitrogen and the reaction mixture is heated to 245°C under a pressure of 4.5 atmospheres. Under these reaction conditions, the polymer waste is depolymerized by alcoholysis and the carboxyl groups present are esterified. After the major part of the water coming from the reaction has been eliminated by distillation, the pressure is relaxed with care and the major part of the excess glycol is eliminated by distillation. The clear esterification product obtained is sent through a filter into the polycondensation container and, after addition of a polycondensation catalyst, this polycondensation is carried out at 280°C and under a pressure of 0.5 mm Hg. The fibers obtained by spinning from this polyester are practically identical to those obtained by polycondensation and containing no waste.

#### SUMMARY

The present invention has for object a process for re-using polyester waste in the form of fibers or granules, characterized by the fact that this waste is introduced, without any preliminary treatment, progressively in the course of the polymerization, during the direct esterification of the terephthalic acid by the glycol and before the industrial shaping of the polyester composition.